

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020050039777 A
(43)Date of publication of application: 29.04.2005

(21)Application number:	1020050019021	(71)Applicant:	LG CHEM., LTD.
(22)Date of filing:	08.03.2005	(72)Inventor:	CHUN, SUNG HO CHUNG, YOUNG KEUN KIM, HEON KIM, WON KOOK LIM, TAE SUNG OH, JAE SEUNG SON, SEUNG UK YOON, SUNG CHEOL
(51)Int. Cl	C08F 210 /00 C08G 610 /00		

(54) CYCLIC OLEFIN ADDITION POLYMER DERIVED FROM PAUSON-KHAND TYPE NORBORNENE MONOMERS, WHICH HAS EXCELLENT TRANSPARENCY AND BARRIER PROPERTY AND THERMAL STABILITY, AND PREPARATION METHOD THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a cyclic olefin addition polymer derived from Pauson-Khand type norbornene monomers, which has excellent transparency, barrier property, thermal stability, strength and adhesion to metals and low dielectric constant, and thus is useful for transparent materials, packaging materials and electronic insulation materials. CONSTITUTION: The polymer is a cyclic olefin addition homopolymer of the compound represented by the following formula 2. In formula 2, each l independently or simultaneously represents an integer of 0-4. Each of R^3 and R^4 independently or simultaneously represents H; a halogen atom; C1-C20 linear or branched alkyl,

alkoxy, alkoxyalkyl, alkoxysilyl, alkylperoxy, alkylcarbonyloxy, aryloxy, aryloxysilyl, alkenyl or vinyl group; a hydrocarbyl-substituted or non-substituted C6-C40 aryl group; a hydrocarbyl-substituted or non-substituted C7-C15 aralkyl group; a C3-C20 alkynyl group; or a sulfur-containing radical. When each of R3 and R4 is not H or a halogen atom, they are linked with each other to form a C1-C10 alkylidene group; C3-C12 saturated or unsaturated cyclic group; or a C6-C17 aromatic cyclic compound. R5 is an alkyl diradical; aryl diradical; alkoxy alkyl diradical; alkoxy silyl diradical; or an alkenyl diradical.

copyright KIPO 2006

Legal Status

Date of request for an examination (20050308)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20050513)

Patent registration number (1004971770000)

Date of registration (20050615)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.⁷
C08F 210/00
C08G 61/00

(11) 공개번호 10-2005-0039777
(43) 공개일자 2005년04월29일

(21) 출원번호	10-2005-0019021(분할)		
(22) 출원일자	2005년03월08일		
(62) 원출원	특허10-2002-0018671		
	원출원일자 : 2002년04월04일	심사청구일자	2002년04월04일

(71) 출원인	주식회사 엘지화학
(72) 발명자	서울특별시 영등포구 여의도동 20 정영근 서울 마포구 신정동 목동아파트 1410동 203호 손성욱 경남 밀양시 초동면 반월리 688번지 김원국 경기 수원시 권선구 당수동 인정프린스아파트 101동 103호 김현 대전 유성구 도룡동 엘지사원아파트 2동 308호 전성호 대전 유성구 도룡동 엘지사택 8동 505호 윤성철 전북 익산시 창인동1가 183 임태선 대전 유성구 도룡동 LG화학 사택 7동 202호 오재승 대전광역시 유성구 도룡동 타운하우스 7동 101호

(74) 대리인 유미특허법인

심사청구 : 있음

(54) 포오손-칸트 타입의 노보넨계 단량체를 갖는 다중고리형 올레핀 중합체와 그의 제조방법

요약

본 발명은 고리형 올레핀 중합체에 관한 것으로, 특히 포오손-칸트 반응을 이용해서 만들어진 노보넨 유도체를 포함하는 노보넨계 화합물의 고리형 올레핀 부가 중합체 및 그의 제조 방법으로, 특히 포오손-칸트 타입의 노보넨계 화합물과 노보넨계 화합물의 고리형 올레핀 부가 중합체 및 그의 제조 방법을 제공한다.

색인어

노보넨, 포오손-칸트, 고리형 올레핀 부가 중합체, 다중고리

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고리형 올레핀 중합체에 관한 것으로, 특히 포오손-칸트 반응을 이용해서 만들어진 노보넨 유도체를 포함하는 노보넨계 화합물의 고리형 올레핀 부가 중합체 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

노보넨계 화합물의 공중합체는 유전상수와 흡습성이 낮고, 투명도가 우수하며, 높은 유리전이온도($T_g > 200^\circ\text{C}$)를 가지고 있으므로 반도체나 TFT-LCD의 절연막, 다중칩 모듈(multichip modules), 집적회로(IC), 전자소재의 봉지제나 평판 디스플레이(flat panel display) 혹은 광학용을 위한 저유전 코팅제 혹은 필름 혹은 패키징 등으로 사용되어질 수 있다. 현재, 전자 소재용 저유전 물질로는 폴리이미드나 BCB(bis-benzocyclobutenes) 등이 사용되고 있으며, 광학소재용으로는 PMMA(polymethylmethacrylate)나 PC(polycarbonate) 등이 사용되어지고 있다.

그러나 폴리이미드의 경우 열안정성 및 산화 안정성, 높은 유리 전이온도, 우수한 기계적 특성에도 불구하고 높은 수분흡수율에 기인한 소재의 부식과 유전상수의 증가, 비등방적 전기적 특성, 구리선과의 반응을 줄이기 위한 전처리의 필요성 그리고 금속과의 부착성 등이 문제로 지적된다. BCB는 수분 흡습성과 유전상수가 폴리이미드보다 낮으나, 금속부착성이 좋지 않으며, 원하는 물성을 얻기 위해서는 고온에서 숙성(curing)해야하는 문제가 있다. 이때 물성은 숙성(curing) 시간과 온도에 영향을 받는다.

고리형 올레핀의 공중합체는 탄화수소의 함량이 높아서 유전상수가 낮으며 흡습성이 낮은 특성을 갖는다. 고리형 모노머를 중합하는 방법은 ROMP(ring opening metathesis polymerization), HROMP(ring opening metathesis polymerization followed by hydrogenation), 에틸렌과의 공중합 그리고 균일 중합 등이 있다.

ROMP에 의해 합성되는 고리형 올레핀의 공중합체는 주쇄의 불포화 때문에 열안정성 및 산화 안정성이 크게 떨어지는 단점이 있으며 용도로는 열가소성 수지나 열경화성 수지, 특히 반응 주입 성형(Reaction injection molding)에 의해 회로 기판으로 사용된다는 것이 알려져 있다(미국특허 제5,011,730호).

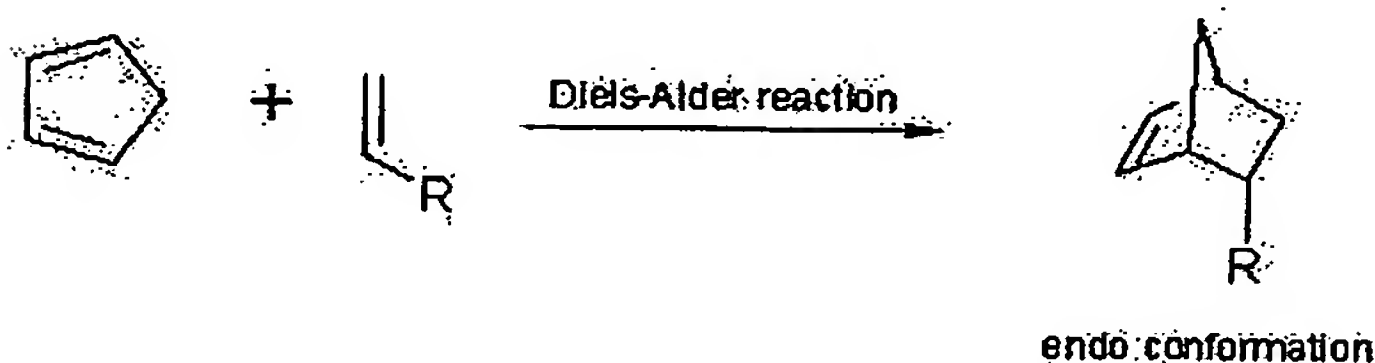
ROMP에 의해 합성되는 수지의 단점을 극복하기 위하여 수지를 수첨시키는 방법이 알려져있다. 수첨은 일반적으로 ROMP 폴리머의 유리전이온도를 약 50°C 증가시킨다. 그러나 합성 단계가 증대되는 데서 비롯된 비용의 증가와 폴리머의 약한 기계적 물성 등이 이러한 폴리머의 상업적 응용에 장애가 되고 있다.

에틸렌과의 공중합을 통한 부가중합의 경우 메탈로센계 촉매를 사용하여 토파스(Topas) 라는 제품이 독일의 티코나(Ticona)라는 회사에서 출시되었고, 또한 균일계 바나듐 촉매를 사용하여 아펠(Apel)이라는 제품이 일본의 미쓰이(Mitsui)사에서 출시되었다. 그러나 이 방법은 이렇게 생성된 공중합체가 기능기를 가지고 있지 않아서 경도나 금속부착성이 낮은 단점을 가지고 있다. 또한, 지르코늄 계열의 메탈로센 촉매를 사용하는 경우 분자량 분포가 작으면서도 고분자량의 폴리머가 얻어진다고 보고되었다(Plastic News, Feb. 27, 1995, p.24). 그러나 고리형 모노머의 농도가 높아감에 따라서 활성이 감소되며, 이 공중합체는 유리전이온도가 낮은 단점($T_g < 240^\circ\text{C}$)을 보인다. 또한 열안정성이 증대되어도 기계적 강도가 약하며, 탄화수소 용매나 할로젠화 탄화수소용매에 대한 내화학성이 낮은 단점이 있다.

이후 1990년에 카민스키에 의해 지르코늄계의 메탈로센 촉매를 이용한 노보넨의 균일 중합이 보고되었으나, 이때 생성된 노보넨 폴리머는 결정성이 매우 높고 일반적인 유기용매에 녹지 않으며 유리전이 온도를 보이지않고 열분해되기 때문에 더 이상의 연구가 실행되지 못하였다(Kaminsky, W.; Bark, A.; Drake, I. Stud. Surf. Catal. 1990, 56, 425). 후전이 금속 촉매를 이용한 노보넨계 모노머의 중합은 이미 1977년에 보고되었다(Gaylord, N.G.; Deshpande, A.B.; Mandal, B.M.; Martan, M. J. Macromol. Sci.-Chem. 1977, A11(5), 1053-1070). 후전이 금속을 이용하여 노보넨을 중합하는 경우 공중합체에 적당한 기능기를 도입할 수 있으며, 이때 생성된 공중합체는 유기 용매에 녹으며 또한 높은 유리전이온도, 고투명 특성등의 특징을 갖는다.

그러나 유기화학적 합성 방법을 통한 노보넨계 모노머 합성에는 한계가 있으므로 다양한 기능기를 가지는 노보넨 공중합체의 제작이 쉽지는 않다. 또한 딜스알더 반응을 통하여 기능기를 도입하는 경우 하기 반응식 1과 같이, 도입된 기능기는 엔도(endo)/엑소(exo)의 구별없는 혼합물이 생성된다. 이때 엔도(endo) 구조를 가지는 노보넨(norbornene)의 경우 촉매에 따라서 엑소(exo) 구조를 가지는 모노머(monomer)에 비해 반응성이 현저히 떨어지는 것으로 알려져 있으므로 선택적으로 엑소(exo) 위치에 치환기를 도입하는 방법이 필요하다.

[반응식 1]



발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 종래의 문제점을 고려하여 유전상수가 낮으며, 흡습성이 낮고, 유리전이 온도가 높으며, 열안정성 및 산화 안정성이 우수하고, 내화학성이 우수하고 질기며, 금속 접착성이 우수한 고리형 올레핀 부가 중합체 및 그의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 또 다른 목적은 광학적 특성이 우수한 고리형 올레핀 부가 중합체 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 집적회로나 다중 칩모듈과 같은 전자소재를 구성하는 저유전 코팅제 또는 장벽성(barrier property)이 필요한 패키징 등의 필름에 사용되는 고리형 올레핀 부가 중합체 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 전자소재의 기질에 잘 부착되는 고리형 올레핀 부가 중합체 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

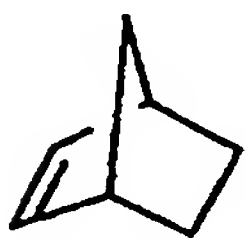
본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 포오손-칸트 타입의 노보넨계 화합물의 고리형 올레핀 부가 호모폴리머, 및 포오손-칸트 타입의 노보넨계 화합물과 노보넨계 화합물의 고리형 올레핀 부가 공중합체 및 이들의 제조 방법을 제공한다.

이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명은 포오손-칸트 타입의 노보넨계 화합물(고리형 모노머)의 부가 호모 중합체(addition homopolymer), 및 포오손-칸트 타입의 노보넨계 화합물(고리형 모노머)와 또 다른 노보넨계 화합물(고리형 모노머)의 부가 공중합체(addition copolymer)를 제공하는 것이다.

고리형 노보넨계 화합물 또는 노보넨계 유도체는 하기 화학식 3a와 같은 최소한 하나의 노보넨 단위를 포함하는 모노머를 뜻한다.

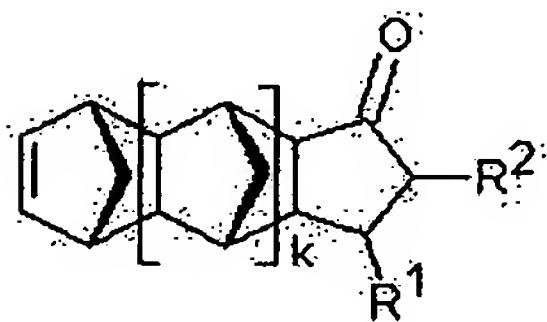
[화학식 3a]



따라서 본 발명의 가장 간단한 모노머는 노보넨이라 불리는 바이시클로[2,2,1]헵트-2-엔(bicyclo[2.2.1]hept-2-ene)이다.

본 발명의 포오손-칸트 타입의 노보넨계 화합물(고리형 모노머)은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 모노머를 뜻한다.

[화학식 1]



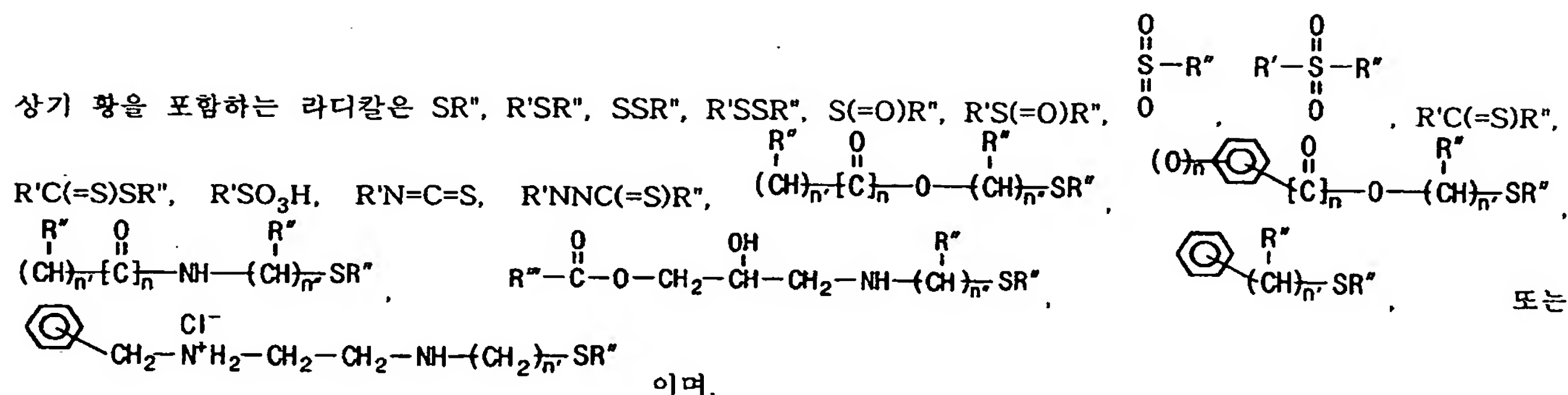
상기 화학식 1의 식에서,

k는 0 내지 4의 정수이며;

R¹, 과 R²는 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시 알킬, 알콕시 실릴, 알킬퍼옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 또는 황을 포함하는 라디칼이며;

상기 R¹, 과 R²는 수소 또는 할로젠이 아닌 경우, 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹; 탄소수 3 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹; 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있으며;

상기 황을 포함하는 라디칼은 SR^{\bullet} , $R'SR^{\bullet}$, SSR^{\bullet} , $R'SSR^{\bullet}$, $S(=O)R^{\bullet}$, $R'S(=O)R^{\bullet}$.



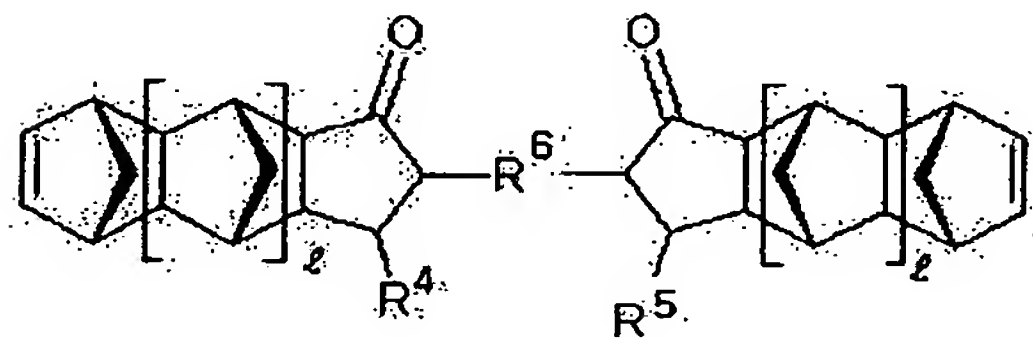
상기 각각의 황을 포함하는 라디칼에 표시된

R', 및 R'''는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬페옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이고;

R"는 각각 독립적으로, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬페옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이고;

상기 R"는 수소, 또는 할로젠이 아닌 경우, R'와 연결되어 시클릭 그룹을 형성할 수 있으며, 각각의 n은 0 또는 1 이고, 각각의 n', 및 n"는 1 내지 10의 정수이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

각각의 l 은 독립적으로 또는 동시에, 0 내지 4의 정수이고;

R⁶은 알킬 디라디칼; 아릴 디라디칼; 알콕시 알킬 디라디칼; 알콕시 실릴 디라디칼; 또는 알케닐 디라디칼이고;

R⁴, 및 R⁵는 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시 알킬, 알콕시 실릴, 알킬페옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬 (aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 또는 황을 포함한 라디칼이고,

상기 R⁴, 및 R⁵는 수소 또는 할로젠이 아닌 경우, 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹; 탄소수 3 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹; 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있으며,

상기 황을 포함하는 라디칼은 상기 화학식 1의 정의와 같다.

본 발명의 부가 중합체는 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 모노머의 부가 호모폴리머, 및 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 모노머와 하기 화학식 3으로 표시되는 모노머의 무작위 공중합체를 포함한다.

[화학식 3]